



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 15 664 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 23 C 22/48
C 23 C 22/56
C 23 C 22/53
C 23 C 22/73

⑳ Aktenzeichen: 196 15 664.5
㉔ Anmeldetag: 19. 4. 96
㉕ Offenlegungstag: 23. 10. 97

DE 196 15 664 A 1

㉚ Anmelder:
SurTec Produkte und Systeme für die
Oberflächenbehandlung GmbH, 65468 Trebur, DE

㉛ Vertreter:
Kuhnen, Wacker & Partner, Patent- und
Rechtsanwälte, 85354 Freising

㉞ Erfinder:
Hülser, Peter, 65468 Trebur, DE; Jansen, Rolf, 65468
Trebur, DE

㉟ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 32 13 384 C2
DE 29 00 099 B2
DE 34 23 990 A1
DE 30 38 699 A1

GB 14 61 244
US 43 84 902
US 43 59 348
US 43 59 346
US 43 59 345
US 43 49 392
US 41 26 490
US 39 32 198
US 25 59 878
EP 00 34 040 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Chrom(VI) freie Chromatschicht sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

㉚ Chrom(VI)freie Chromatschicht für Zink- und Zinklegie-
rungsoberflächen, wobei sie im Salzsprühtest nach DIN
50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10 einen
Korrosionsschutz von mindestens 100 Stunden aufweist und
wobei sie im wesentlichen chrom(VI)frei erhältlich ist.

DE 196 15 664 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 97 702 043/421

10/25

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Chrom(VI)-freie Chromatschichten gemäß Anspruch 1, in Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 4, ein Konzentrat gemäß Anspruch 7, ein Passivierungsbad gemäß Anspruch 11, ein Verfahren zur Passivierung gemäß Anspruch 17 sowie eine Passivschicht gemäß Anspruch 21.

Metallische Werkstoffe insbesondere Eisen und Stahl werden verzinkt oder verkadmert, um sie vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als das Grundmetall und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht, es fungiert als Opfer-schicht. Das Grundmetall des betreffenden verzinkten Bauteils bleibt unversehrt, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist, und die mechanische Funktionalität bleibt über längere Zeiträume erhalten als bei unverzinkten Teilen. Dicke Zinkschichten gewähren natürlich einen höheren Korrosionsschutz als dünne Schichten — der korrosive Abtrag von dicken Schichten dauert eben länger.

Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch das Aufbringen einer Chromatierung stark verzögert werden, und somit wird auch die Grundmetallkorrosion noch weiter hinausgezögert als durch eine Verzinkung alleine. Der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung ist erheblich höher als nur durch eine gleichdicke Zinkschicht. Ferner wird durch eine Chromatierung auch die optische Beeinträchtigung eines Bauteils durch Umwelteinflüsse hinausgezögert — auch die Korrosionsprodukte von Zink, der sogenannte Weißrost, wirken sich störend auf das Aussehen eines Bauteils aus.

Die Vorteile einer aufgetragenen Chromatierung sind so groß, daß fast jede galvanisch verzinkte Oberfläche zusätzlich auch chromatiert wird. Der Stand der Technik kennt vier nach ihren Farben benannte Chromatierungen, die jeweils durch Behandeln (Tauchen, Spritzen, Rollen) einer verzinkten Oberfläche mit der entsprechenden wäßrigen Chromatierungslösung aufgebracht werden. Ferner sind Gelb- und Grünchromatierungen für Aluminium bekannt, die auf analoge Weise hergestellt werden. Es handelt sich jedenfalls um unterschiedlich dicke Schichten aus im wesentlichen amorphem Zink/Chromoxid (bzw. Aluminium/Chromoxid) mit unstöchiometrischer Zusammensetzung, einem gewissen Wassergehalt und eingebauten Fremdionen.

Bekannt und nach DIN 50960 Teil 1 in Verfahrensgruppen eingeteilt sind:

1 Farblos- und Blauchromatierungen, Gruppen A und B

Die Blauchromatierungsschicht ist bis zu 80 nm dick, schwach blau in der Eigenfarbe und weist je nach Schichtdicke eine durch Lichtbrechung erzeugte goldene, rötliche, bläuliche, grünliche oder gelbe Irisierfarbe auf. Sehr dünne Chromatschichten fast ohne Eigenfarbe werden als Farbloschromatierungen (Gruppe A) eingestuft. Die Chromatierungslösung kann in beiden Fällen sowohl aus sechswertigen als auch aus dreiwertigen Chromaten sowie Gemischen aus beiden, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren bestehen. Es gibt fluoridhaltige und fluoridfreie Varianten. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Blauchromatierungen beläuft sich auf 10–40 h im Salzprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppen A und B nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 8 h für Trommelware und 16 h für Gestellware.

2 Gelbchromatierungen, Gruppe C

Die Gelbchromatierungsschicht ist etwa 0,25–1 µm dick, goldgelb gefärbt und häufig stark rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren. Die gelbe Farbe rührt von dem signifikanten Anteil (80–220 mg/m²) sechswertigen Chroms her, das neben dem bei der Schichtbildungsreaktion durch Reduktion erzeugten dreiwertigen Chrom, eingebaut wird. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Gelbchromatierungen beläuft sich auf 100–200 h im Salzprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe C nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 96 h für Gestellware.

3 Olivchromatierungen, Gruppe D

Die typische Olivchromatierungsschicht ist bis zu 1,5 µm dick, deckend olivgrün bis olivbraun. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren, insbesondere Phosphaten bzw. Phosphorsäure und kann auch Formiate enthalten. In die Schicht werden erhebliche Mengen von Chrom(VI) (300–400 mg/m²) eingelagert. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Olivchromatierungen beläuft sich auf 200–400 h im Salzprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe D nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 120 h für Gestellware.

4 Schwarzchromatierungen, Gruppe F

Die Schwarzchromatierungsschicht ist im Grunde eine Gelb- oder Olivchromatierung, in die kolloidales Silber als Pigment eingelagert ist. Die Chromatierungslösungen haben in etwa die gleiche Zusammensetzung wie Gelb- oder Olivchromatierungen und enthalten zusätzlich Silberionen. Auf Zinklegierungsschichten wie Zn/Fe, Zn/Ni oder Zn/Co lagert sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierungslösung Eisen-, Nickel- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die Chromatschicht ein, so daß in diesen Fällen Silber nicht erforderlich ist. In die

Chromatschichten werden erhebliche Mengen Chrom(VI) eingebaut, und zwar je nach dem, ob eine Gelb- oder eine Olivchromatierung die Basis darstellt zwischen 80 und 400 mg/m². Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Zink beläuft sich auf 50—150 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe E nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 24 h für Trommelware und 48 h für Gestellware. Schwarzchromatierungen auf Zinklegierungen liegen erheblich oberhalb der genannten Werte.

6 Grünchromatierungen für Aluminium, Gruppe E

Die Grünchromatierung auf Aluminium (bekannt auch als Alugrün) ist mattgrün und nicht irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren sowie insbesondere aus Phosphaten und Silicofluoriden. Die sich bildende Chromat-/Phosphatschicht ist, wie Iod/Stärketests zeigen, entgegen der landläufigen Meinung nicht immer 100%ig Chrom(VI)frei. Die Herstellung von Alugrün in Chromatierungslösungen auf der Basis von ausschließlich Chrom(III) ist unbekannt.

Nach dem Stand der Technik lassen sich dicke Chromatschichten mit hohem Korrosionsschutz > 100 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 (Juni 1987) Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2. 1.2, ohne Versiegelung und weitere besondere Nachbehandlung (DIN 50961, Kapitel 9) nur durch Behandlung mit gelösten ausgesprochen giftigen Chrom(VI)-Verbindungen herstellen. Dementsprechend enthalten die Chromatschichten mit den genannten Anforderungen an den Korrosionsschutz noch diese ausgesprochen giftigen und karzinogenen Chrom(VI)-Verbindungen, die zudem nicht vollständig in der Schicht immobilisiert sind. Die Chromatierung mit Chrom(VI)-Verbindungen ist hinsichtlich Arbeitsschutz problematisch. Der Gebrauch von verzinkten und mit Chrom(VI)-Verbindungen hergestellten Chromatierungen wie z. B. die weitverbreiteten Gelbchromatierungen z. B. auf Schrauben stellt ein Gefährdungspotential der Bevölkerung dar und erhöht das allgemeine Krebsrisiko.

Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine chrom(VI)freie, dicke Chromatschicht mit hohem Chromanteil auf Zink, Cadmium oder Aluminium zur Verfügung zu stellen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt bezüglich einer Schicht durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 21, verfahrenstechnisch durch die Merkmale der Ansprüche 4 und 17 und hinsichtlich einer Zusammensetzung, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Merkmale der Ansprüche 7 und 11.

Die Unteransprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand von theoretischen Überlegungen, die einerseits nicht bindend sind und andererseits in Kenntnis der vorliegenden Erfindung von den Erfindern angestellt wurden.

Beispiel 1

Es wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Kleine Stahlteile wurden elektrolytisch glanzverzinkt (ca. 15 µm) und nach der Verzinkung einzeln getaucht in eine kochende (ca. 100 °C), wäßrige Lösung enthaltend:

100 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)
100 g/l NaNO₃
15,75 g/l NaF
26,5 g/l Citronensäure · 1 aq

die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 30 s. Die Teile wurden daraufhin mit Wasser gespült und im Luftstrom getrocknet. Auf den Teilen hatte sich eine grünliche stark irisierende Schicht, wie sich später herausstellte, aus Zink/Chromoxid gebildet. Überraschenderweise zeigte sich beim Korrosionstest im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS, daß die ausgebildete Chromatschicht einen Korrosionsschutz bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2 von sensationellen 1000 h aufwies.

Die neue grünliche Chromatschicht hatte eine Schichtdicke von ca. 800 nm und wurde auf chrom(VI)freiem Wege erzeugt und war nachweislich chrom(VI)frei.

Die Herstellungsmethode nach Beispiel 1 für die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatierung ist für konventionelle Anlagen wegen der relativ hohen Temperatur der Prozeßlösung nicht sehr wirtschaftlich. Weitere theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung und weitere Versuche führten schließlich zu wirtschaftlichen Herstellungsbedingungen.

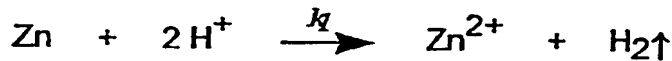
Theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung

Die Chromatierung von Zink geschieht durch die Ausbildung einer sogenannten Konversionsschicht auf der Zinkoberfläche, d. h. die Zinkoberfläche reagiert chemisch mit der Chromatierungslösung und wird in eine Chromatschicht konvertiert. Die Ausbildung von Konversionsschichten ist ein dynamischer Prozeß jenseits vom chemischen Gleichgewicht. Zur Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse muß man sich deshalb der chemischen Kinetik bedienen. Mit dem speziell aufgestellten kinetischen Modell ließen sich Ansatzpunkte zur Optimierung der vorliegenden Erfindung gewinnen.

Die Konversionsschichtbildung in einer Chromatierlösung auf der Basis von Chrom(III) läßt sich anhand von zwei Reaktionsgleichungen beschreiben:

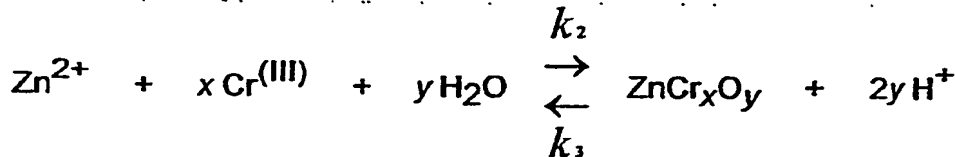
I

5 Elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



II

und fällt zusammen mit Chrom(III) als Zinkchromoxid auf der Zinkoberfläche aus:



Das kinetische Modell muß Differentialgleichungen für die Konzentrationsverläufe von Zn^{2+} , H^+ , Cr^{III} und für das Dickenwachstum der ZnCrO -Schicht umfassen. In den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wurde durch Einfügung des Terms $1/(1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2$ berücksichtigt, daß Reaktion I durch die aufwachsende Passivschicht zunehmend gebremst wird. p_1 ist ein Maß für die Dichtigkeit der Schicht.

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Zn}^{2+}}}{dt} &= k_1 \cdot c_{\text{H}^+} / (1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2 && \text{Reaktion I} \\ &- k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr(III)}} + k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) && \text{Reaktion II} \\ &+ k_T \cdot (c_{0,\text{Zn}^{2+}} - c_{\text{Zn}^{2+}}) && \text{Stofftransport} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{H}^+}}{dt} &= -2k_1 \cdot c_{\text{H}^+} / (1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2 && \text{Reaktion I} \\ &+ 2yk_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr(III)}} - 2yk_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) && \text{Reaktion II} \\ &+ k_T \cdot (c_{0,\text{H}^+} - c_{\text{H}^+}) && \text{Stofftransport} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Cr(III)}}}{dt} &= -xk_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr(III)}} + xk_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) && \text{Reaktion II} \\ &+ k_T \cdot (c_{0,\text{Cr(III)}} - c_{\text{Cr(III)}}) && \text{Stofftransport} \end{aligned}$$

$$\frac{dm_{\text{ZnCrO}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr(III)}} - k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) \quad \text{Reaktion II}$$

Der Term $\tanh(p \cdot m_{\text{ZnCrO}})$ steht für die zwingende Voraussetzung der Rückreaktion II, nämlich das Vorhandensein von ZnCrO . Die \tanh -Funktion sorgt für einen gleitenden Übergang von 0 auf 1, der sich mit p_2 einstellen läßt. Das Differentialgleichungssystem wurde mittels Computer numerisch gelöst. Als Ergebnis wurden der Schichtdickenverlauf und die Konzentrationsverläufe über die Zeit erhalten. Als Anfangswerte zur Zeit $t_0 = 0$ dienten:

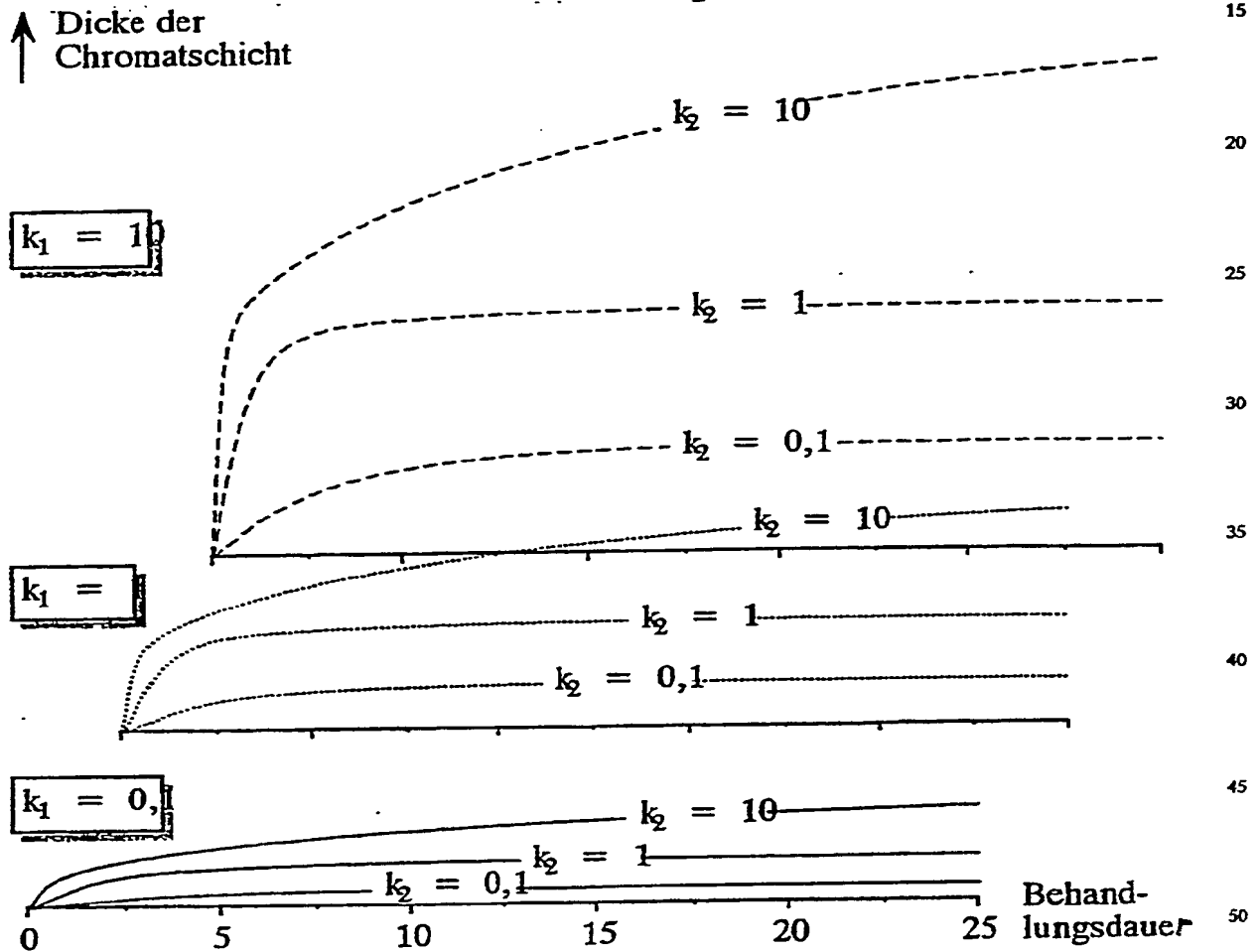
$$c_{0,\text{Zn}^{2+}} = 0$$

$c_{0,H^+} = 10^{-2} \text{ mol/l (pH 2)}$
 $c_{0,Cr(III)} = 0,5 \text{ mol/l}$
 $m_{0,ZnCrO} = 0$

In Bild 1 sind die Schichtdickenverläufe für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 dargestellt. Für einen guten Korrosionsschutz sollte die Passivschicht so dick und gleichzeitig so kompakt wie möglich sein.

Bild 1

Computersimulation des kinetischen Modells zur Chromatierung von Zink für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten



Je schneller die anfängliche Zinkauflösung (Geschwindigkeitskonstante k_1) und je schneller das gelöste Zink mit dem Chrom(III) ausfällt (Geschwindigkeitskonstante k_2), umso dicker wird die Chromatschicht. Das Schichtwachstum wird stark begünstigt, wenn bereits gelöstes Zink im Bad vorliegt, das ergaben Simulationen mit $c_{0,Zn^{2+}} > 0$. Ein niedriger pH-Wert begünstigt die Zinkauflösung, sorgt aber auch für eine verstärkte Rücklösung der Schicht.

Optimierung der Erfindung der grünlichen chrom(VI)freien Zinkchromatierung

Aus dem Modell lassen sich im Grunde zwei Forderungen für die Herstellung einer möglichst dicken Chromatschicht aufstellen. Die Reaktion I und die Hinreaktion II müssen so schnell wie möglich ablaufen, die Rückreaktion II muß langsam bleiben. Hierfür ergeben sich folgende Ansatzpunkte:

Reaktion I

a pH-Optimierung

b Vermeidung von Inhibitoreinschleppung aus dem Zinkbad

c Zugabe von Oxidationsmitteln zur Beschleunigung der Zinkauflösung
 d Beschleunigung der Zinkauflösung durch Bildung von galvanischen Elementen

Hinreaktion II

5 e Die Geschwindigkeitskonstante k_2 sollte so groß wie möglich sein. Chrom(III)-Komplexe haben allgemein eine langsame Kinetik. Durch Einsatz geeigneter Liganden sollte sich die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen lassen.

10 f Bei Verwendung weiterer Übergangsmetallkationen in der Chromatierungslösung ergeben sich i.a. auch höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Cr(III). Ferner können diese Übergangsmetallkationen als Katalysatoren beim Ligandenaustausch am Chrom(III) wirken.

Rückreaktion II

g Einbau von schwer rücklösbaren Hydroxiden, z. B. Nickel-, Cobalt- und/oder Kupferhydroxid.

15 Es wurden Reihenversuche durchgeführt. Die Ansatzpunkte a und b sind dem Fachmann bekannt. Die Beschleunigung der Zinkauflösung über die Punkte c und d führte zwar auch zu dicken, allerdings gelblichen Überzügen mit einem Chrom/Zink-Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 3, die nur einen geringen Korrosionsschutz aufwiesen. Es zeigte sich, daß gute Korrosionsschutzwerte erst bei Chrom/Zink-Verhältnissen oberhalb von 1 : 2 erreichbar sind.

20 Ein höheres Chrom/Zink-Verhältnis bei gleichzeitig dickeren Chromatschichten erhält man bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k_2 (Ansatzpunkt e) bzw. Beschleunigung der Hinreaktion II. Nachdem die Erfinder der vorliegenden Anmeldung erkannt hatten, daß heiße Chrom(III)-Lösungen zu überraschenden Passivschichten führen, gibt es im Zusammenhang mit den theoretischen Überlegungen der Erfinder folgende Möglichkeiten:

- 25 — Erhöhung der Temperatur der Chromatierungslösung und/oder der Teileoberfläche
- Erhöhung der Chrom(III)-Konzentration in der Prozeßlösung
- Beschleunigung der Ligandenaustauschkinetik am Chrom(III). Hierzu muß man wissen, daß Chrom(III) in wäßrigen Lösungen im wesentlichen in Form von hexagonalen Komplexen vorliegt die im allgemeinen eine hohe kinetische Stabilität aufweisen und ferner, daß der Ligandenaustausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Hinreaktion II ist. Durch Auswahl geeigneter Komplexliganden, mit denen das
- 30 Chrom(III) kinetisch weniger stabile Komplexe bildet, wird demnach k_2 erhöht.
- Zusatz von Elementen in die Chromatierungslösung, die auf den Ligandenaustausch katalytisch wirken.

35 In Reihenversuchen erwiesen sich Chelatliganden (wie Di- und Tricarbonsäuren sowie Hydroxydi- und Hydroxytricarbonsäuren) als solche, die kinetisch weniger stabile Komplexe mit Chrom(III) bildeten. Wohingegen die Fluoridkomplexe kinetisch sehr stabil sind. Bei Verwendung nur solcher Chelatliganden zur Komplexbildung des Chrom(III) und Verzicht auf Fluorid in der Passivierungslösung wurden ausgezeichnete Resultate auch bei einer Behandlungstemperatur von nur 60°C erzielt, wie die Beispiele 2 und 3 zeigen.

40 Beispiel 2

Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung enthaltend:

50 g/l $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (dreiwertiges Chromsalz)
 100 g/l NaNO_3
 31,2 g/l Malonsäure

50 getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 250 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

Malonsäure ist ein Ligand, der eine am Chrom(III) eine schnellere Ligandenaustauschkinetik ermöglicht als das Fluorid aus Beispiel 1. Ein guter Korrosionsschutz, der die Mindestanforderung von DIN 50961 für die Verfahrensgruppe C (Gelbchromatierung) bei weitem übertrifft, läßt sich somit schon bei 60°C erreichen.

55 Beispiel 3

Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung bestehend aus:

60 50 g/l $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (dreiwertiges Chromsalz)
 3 g/l $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
 100 g/l NaNO_3
 31,2 g/l Malonsäure

65 getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 350 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

Cobalt ist ein Element, daß nach der Modellvorstellung den Ligandenaustausch katalysieren und ferner durch

Einbau von kinetisch stabilen Oxiden in die Chromatschicht die Rückreaktion II reduzieren könnte, so daß die Chromatschicht insgesamt dicker werden sollte. Auch in diesem Punkt wird die für die vorliegende Erfindung aufgestellte Modellvorstellung durch die Praxis gestützt. Der Korrosionsschutz ließ sich allein durch Zusatz von Cobalt in die Chromatierungslösung nochmals im Vergleich zu Beispiel 3 deutlich steigern.

Neue grünliche Chromatierungsschichten auf Zink wurden analog zu Beispiel 2 bei 40, 60, 80 und 100°C hergestellt. Die Schichtdicken der jeweiligen Chromatschichten wurden mittels Rutherford-Rückstreu-Experimenten (RBS = Rutherford-Backscattering) ermittelt. In der Tabelle aufgeführt sind zusätzlich die korrespondierenden Korrosionsschutzwerte in Stunden Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10.

J/°C	d/nm	Korr.-Schutz/h
40	100	50-60
60	260	220-270
80	400	350-450
100	800	800-1200

Je nach dem verwendeten Komplexliganden, in Beispiel 2 und 3 Malonat, lassen sich zum Teil noch erheblich höhere Schichtdicken und Korrosionsschutzwerte erzielen. Mit Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält ($-NR_2$, $-PR_2$, wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder $-SR$, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist), ist es möglich, die aufgezeigten Schichteigenschaften in Grenzen auch bei Raumtemperatur zu erzeugen.

Weitere vorteilhafte Liganden ergeben sich aus der Aufzählung gemäß Anspruch 6 und 8.

Die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatschicht ist demnach je nach Herstellungstemperatur zwischen 100 und 1000 nm dick, schwach grün in der Eigenfarbe und rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht aus dreiwertigen Chromaten, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb 40°C. Der Korrosionsschutz von unverletzten grünlichen chrom(VI)freien Chromatierungen beläuft sich je nach Herstellungstemperatur auf 100–1200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Damit erfüllt die neue Chromatierung die Mindestforderungen an den Korrosionsschutz für die Verfahrensgruppen C und D nach DIN 50961 (Kapitel 10, Tabelle 3) und zwar ohne Chrom(VI) weder bei der Herstellung noch im Produkt.

Beispiel 4

In Aluminiumbeize vorbehandelte Aluminiumteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung enthaltend:

50 g/l $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ (dreiwertiges Chromsalz)
 3 g/l $Co(NO_3)_2$
 100 g/l $NaNO_3$
 31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 350 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

Die Passivschicht war grau.

Patentansprüche

1. Chrom(VI)freie Chromatschicht für Zink- Cadmium- oder Aluminiumoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Salzsprühstest nach DIN 50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10 einen Korrosionsschutz von mindestens 100 Stunden aufweist; und daß sie im wesentlichen chrom(VI)frei erhältlich ist.
2. Chromatschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie für Zink eine grünliche, rot-grün irisierende Farbe aufweist.
3. Chromatschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke > 100 nm ist.
4. Verfahren zum Herstellen von chrom(VI)freien Chromatschichten wenigstens mit dem Korrosionsschutz von herkömmlichen chrom(VI)-haltigen Gelbchromatierungen, wobei man eine Zink-, Cadmium- oder Aluminiumoberfläche mit einer Lösung aus wenigstens einem Chrom(III)-Komplex sowie wenigstens einem Salz behandelt; dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration des Chrom(III)-Komplexes im Vergleich zu einer herkömmlichen dreiwertigen Blauschicht erhöht; und/oder

man einen Chrom(III)-Komplex mit einer Ligandenaustauschkinetik einsetzt, die schneller als die Fluorid-austauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei erhöhter Temperatur, insbesondere 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 60°C, besonders bevorzugt 40 bis 60°C, behandelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Liganden des Chrom(III)-Komplexes ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus:

Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und

weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate, und

weiteren Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält ($-NR_2$, $-PR_2$, wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder $-SR$, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist); Phosphinaten und Phosphinatderivaten; sowie

deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H_2O .

7. Konzentrat zur Herstellung einer Passivierungslösung von unedlen Metalloberflächen, insbesondere Zink-, Cadmium- oder Aluminiumoberflächen, wobei es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

das Chrom(III) in Form wenigstens eines Komplexes mit einer Ligandenaustauschkinetik vorliegt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.

8. Konzentrat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Chrom(III)-Komplex ausgewählt wird aus Komplexen mit Chrom(III) und wenigstens einem Liganden aus der Gruppe bestehend aus:

Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und

weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate, und

weiteren Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält ($-NR_2$, $-PR_2$ wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder $-SR$, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist); Phosphinaten und Phosphinatderivaten; sowie

deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H_2O .

9. Konzentrat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat in fester oder flüssiger Form vorliegt.

10. Konzentrat nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Zusätze enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und

zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 2- bis 6-wertigen Metallverbindungen, wie Verbindungen aus Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W und

Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und

Polymere, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobaltsiccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie

Mischungen aus diesen.

11. Passivierungsbad zum Passivieren von Metalloberflächen, insbesondere Zink-, Cadmium-, oder Aluminiumoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält, wobei Chrom(III) in einer Konzentration von ca. 5 bis 100 g/l vorliegt.

12. Passivierungsbad nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Chrom(III) in einer Konzentration von ca. 5 g/l bis 80 g/l, insbesondere von ca. 5 g/l bis 60 g/l, besonders bevorzugt von ca. 10 g/l bis 30 g/l, vorzugsweise ca. 20 g/l, vorliegt.

13. Passivierungsbad nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert zwischen ca. 1,5 und 3 aufweist.

14. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ca. 20 g/l Chrom(III) enthält und einen pH-Wert von ca. 2 bis 2,5 aufweist.

15. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Zusätze enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 2- bis 6-wertigen Metallverbindungen, wie Verbindungen aus Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und

Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und

Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobalt-siccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie Mischungen aus diesen.

16. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Badtemperatur von ca. 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 60°C, besonders bevorzugt 40 bis 60°C aufweist.

17. Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen, insbesondere von Zink-, Cadmium- oder Aluminiumoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu behandelnden Gegenstände in ein Passivierungsbad gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16 eintaucht.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintauchdauer zwischen ca. 15 und 200 Sekunden, insbesondere zwischen ca. 15 und 100 Sekunden, vorzugsweise ca. 30 Sekunden beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es ein warm arbeitendes Chromatierungsverfahren mit Spülwasserrückführung über wenigstens 2 kaskadierte Spülstufen, ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß in einer der Spülstufen eine Blauchromatierung erfolgt.

21. Passivschicht, erhältlich nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 17 bis 20.

22. Passivschicht nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie einem Gegenstand einen solchen Korrosionsschutz verleiht, daß er im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS, bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10, einen Korrosionsschutz von mindestens 100 Stunden aufweist.

23. Passivschicht nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie für Zink eine grünliche, rot-grün irisierende Farbe aufweist,

24. Passivschicht nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke > 100 nm ist.